

A széntartalom meghatározása komposztokban, az oxigénfogyasztás mérésén alapuló bikromátos módszerrel

TÖRÖK LÁSZLÓ és CSONKARÉTI KÁROLYNÉ

Könnnyűipari Minisztérium, Helyiipari Kutató Intézet, Budapest

Az oxigénfogyasztás mérésén alapuló szénmeghatározási módszereket a talajvizsgálatoknál alkalmazzák mint gyors eljárásokat, talajok széntartalmának meghatározására. A káliumpermanganátnak, mint oxidálószernek használata sokáig általános volt. A permanganátot azonban ma már a bikromát váltotta fel előnyösebb tulajdonságai miatt. A bikromát — amely az utóbbi időben általános elterjedt az agrokémiai és talajtani laboratóriumokban, sőt a vízkémiában is — sok vonatkozásban javulást jelentett a szénmeghatározás e módszerében. Előnyei a permanganáttal szemben, hogy:

1. A szervesanyag szénét megfelelő körülmények között gyakorlatilag kvantitatíve CO_2 -dá oxidálja;
2. Az oxidálás befejezésének észlelése nem oly bizonytalansággal terhelt, mint a permanganátnál;
3. Az oxigénfogyás mérése titrálással kényelmesebben végezhető.
4. Végül az oxigénfogyás megfelelő spektrofotométerrel, műszeresen is mérhető, gyorsabban, mint titrálással.

Elvi hibája, mint minden oxigénfogyasztás mérésén alapuló szénmeghatározásnak, hogy a fogyott oxigénből következtet a széntartalomra.

Egyelőre mint sorozatvizsgálatokra alkalmas módszer használatos, bevezetése a komposztok széntartalmának meghatározására is indokolt. A komposztok sajátos összetétele miatt azonban (sok szervesanyag mellett sok szervesetlen alkotórész, heterogenitás, zavaró ionok jelenléte) a metodika beható vizsgálata szükséges volt. Az irodalomban egyes kérdésekre nézve megbízható adatokat nem találunk. Így pl. nincsenek számszerű adatok a klorid-ionok zavaró hatásának nagyságáról, amelyek pedig komposztokban általában jelen vannak. Nincsenek számszerű adataink a bikromát termikus bomlásáról, amire pl. BARKOFF [1] utal és nincsenek megnyugtató adataink az oxidálást elősegítő katalizátorok hatásáról sem. A módszerek nem is minden esetben alkalmaznak katalizátort. Mindezeket a még nyitott kérdéseket tanulmányoznunk kellett, mielőtt a komposztok széntartalmának bikromátos meghatározására javaslatot teszünk. Végül vizsgálnunk kellett, hogy a komposztok inhomogenitása milyen mértékben befolyásolja az eredmények szórását, száraz és eredeti nedvességű állapotban. Ez egyúttal a módszernél alkalmazandó bemérések nagyságrendjének alsó határát is meghatározza.

Irodalmi áttekintés

A rendelkezésünkre álló irodalmi adatokból megállapíthatóan, először Schollenberger [cit. 5] ajánlotta a metodikát talajok széntartalmának meghatározására. Azóta mind nagyobb számban jelentek meg a módszer különböző variációi. A magyar szakirodalomból is több dolgozatot ismerünk. SARKADI [6], SZELÉNYI [9], SZÉKELY [10] talajok, illetve huminsavak széntartalmának meghatározására javasolnak bikromátos eljárást, legutóbb pedig BOLBERITZ és HEGYESSY [3], vizek oxigénfogyasztásának mérésére dolgozott ki bikromátos módszert. Ez utóbbival kapcsolatban meg kell jegyezni, hogy a vízkémiában az oxigénfogyasztásnak is van jelentősége, ezért ott másképpen kell értékelni, mint ahol kizárólag szén meghatározására használják.

A módszer elvi hibája, hogy az oxidálásra fogyott oxigént szénegyenértékben adja meg ($1 \text{ ml } n \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 3 \text{ mg C}$). Talaj és szervesztrágya vizsgálatoknál mindig a széntartalom ismeretére van szükség és nem az oxigénfogyasztásra vagyunk kíváncsiak. A különböző szervesvegyületekben az oxigénfogyasztásból számított széntartalmak jelentékeny pozitív vagy negatív eltérést mutatnak a tényleges C-tartalomtól, a molekula összetételétől függően.

Ezekre a hibákra WELTE [12] mutatott rá, de az irodalom eddig kritikailag nem világította meg eléggé. Legutóbb BREMNER és JENKINSON [4] foglalkoztak a problémával. Vizsgálataikat kiegészítettük néhány újabb anyag bikromátos oxidációjával, hogy a módszer alapvető hibáit pontosabban megismerjük. Az eredményeket az 1. táblázatban találjuk. A 3. oszlopban a molekula összképlete, a 4. oszlopban az ebből számított elméleti széntartalom, az 5. oszlopban az oxidáció termékei, a 6. oszlopban egy molekula oxidációhoz szükséges oxigénatom szükséglet, végül a 7. oszlopban a várt és talált széntartalomszázalék van feltüntetve.

A táblázatból láthatjuk, hogy az oxigénfogyás csak abban az esetben egyenértékű a széntartalommal, ha a molekulában a H : O arány olyan, mint a vízben. A szacharóznál és szalicilsavnál tehát a várt és talált értékek megegyeznek az elméleti szénszázalékkal. Ha a molekulában fölös oxigén van (borkósav és citromsav) az oxigénfogyasztás kisebb és az ebből számított széntartalom alacsonyabb, ha pedig a molekula oxigénben szegény és hidrogénben gazdag (lásd koleszterin), a molekula oxidálásához az oxigénigény nagyobb és az ebből számított szénszázalék magasabb. Amint a táblázatból látható, az elméleti széntartalomtól igen jelentékeny lehet az eltérés, pl. a koleszterin esetében 83,9% helyett 116% talált érték van.

Az oxigénfogyást azonban nemcsak a molekulában levő C : H arány befolyásolja, hanem a molekula egyéb elemei is. Jó példa erre a dimetilglioxim. Az 1. táblázatban ennek a vegyületnek négyféle oxidációs lehetőségét látjuk a kísérleti körülményektől függően és ennek megfelelően az oxigénfogyasztásból számított C-tartalom is más és más. Az eredményeket 5. illetve 6. párhuzamos elemzésből számítottuk. A molekula nitrogén tartalma ennél az anyagnál labilissá teszi az oxidáció lefolyását, ezért az elemzésekben a szórások nagyok. A deviáció százalékok kerekén 1—3% között ingadoznak. A várt és talált értékek között az egyezés nem olyan jó, mint a többi anyagnál, de annyira mégis közel állanak egymáshoz, hogy abból joggal következtethetünk a 4. oszlopban feltüntetett oxidációs termékekre. Ezekből a következőket állapíthatjuk meg: Katalizátor nélkül, 150°-os olajfürdőben, a nitrogén részben ammóniává alakul, részben mint elemi nitrogén távozik a rendszerből. Oxigént ebben az esetben

1. táblázat
Szervesanyagok oxigénfogyasztásából számított és talált széntartalma

(1) A vegyület neve	(2) Roussolás hőfoka	(3) A molekula összeg képlete	(4) Elemi- leti C-%	(5) Az oxidáció terméke	(6) 1 mole- kula oxidá- ciójához szüksé- ges O atom mennyi- sége	(7) C-%	
						Várt	Talált
Szacharóz		$C_{12}H_{22}O_{11}$	42,1	$12 CO_2 + 11 H_2O$	24	42,1	42,1
Szalícilsav		$C_7H_6O_3$	60,9	$7 CO_2 + 3 H_2O$	14	60,9	60,1
Borkősav		$C_4H_6O_6$	32,0	$4 CO_2 + 3 H_2O$	5	20,0	20,7
Citronsav		$C_6H_{10}O_8$	34,3	$6 CO_2 + 5 H_2O$	9	25,7	25,5
Dimetilgloxim katalizátor nélkül	150°-on olajfürdőn	$C_4H_8O_2N_2$	41,4	$2(4 CO_2 + 2 H_2O + NH_3 + N)$	8	41,4	43,3
	160°-on nyílt lángon	$C_4H_8O_2N_2$	41,4	$4 CO_2 + 4 H_2O + N_2$	10	51,8	49,1
	160°-on nyílt lángon	$C_4H_8O_2N_2$	41,4	$4 CO_2 + 4 H_2O + 2 NO$	12	62,1	60,9
Dimetilgloxim katalizátorral	160°-on nyílt lángon	$C_4H_8O_2N_2$	41,4	$4 CO_2 + 4 H_2O + N_2O_4$	14	72,5	68,8
		$C_{27}H_{46}O$	83,9	$27 CO_2 + 23 H_2O$	76	118,3	116,0
Koleszterin							

csak a molekula C-tartalma fogyaszt, amit az elméleti és mért széntartalmak közepes értékei igazolnak. Ugyancsak katalizátor nélkül, de kissé magasabb hőmérsékleten (160°C), nyílt lángon, az összes nitrogén mint elemi nitrogén távozik a rendszerből, az oxigénfogyasztás pedig valamivel több. Katalizátor jelenlétében pedig a nitrogének is vesznek fel oxigént. Az oxigénfogyasztás és az ebből számított széntartalom még magasabb. Legnagyobb oxigénfogyasztása a 4. sz. oxidációnak volt, a lényegesen kisebb bemérés vagy másképpen a nagyobb oxidáló szer főleg miatt. Ez az oxidáció egyébként azonos volt a 3. számú oxidációval. A 6 párhuzamos mérés szórásai ennél az oxidációnál feltűnően nagyok ($D^0_0 = 2.7$), a többi 3 mérési sorozathoz viszonyítva. A 4. sz. oxidációban, a párhuzamos mérések eredményei között egy adat, (71.20% C) igen jól megközelíti a várt értéket (72.50% C).

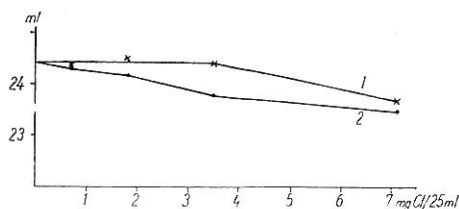
Mivel egyes irodalmi adatok szerit [7] a bikromátos feltárás törzssoldata egyúttal N meghatározásra is alkalmas, meghatároztuk a 2., 3. és 4. feltárásokból a dimetilglioxim nitrogén tartalmát. Az elméleti 24.10% nitrogén helyett csak 1.20% nitrogént találtunk. Vagyis ezekből a feltárásokból a nitrogén gyakorlatilag eltávozott. A példa tehát nem igazolja azokat a feltevéseket, amelyek szerint a szénmeghatározás mellett a nitrogént is meghatározhatjuk a törzssoldatokból. Ezek a kísérletek azt is bizonyítják, hogy bikromáttal az oxidáció, legalábbis szénre és hidrogénre nézve, teljessé tehető, mert a molekula oxidálásához szükséges oxigénigényből várt és talált széntartalmak gyakorlatilag egyeznek. A koleszterinnél kicsit alacsony a talált érték, de erről a vegyületről ismeretes, hogy egyike a legnehezebben roncsolható anyagoknak.

Az a körülmény, hogy ennek ellenére a bikromátos módszer a CO_2 mérésen alapuló száraz égetéses szénmeghatározáshoz mégis közepes értékeket ad, annak tulajdonítható, hogy talajok és trágyák szervesanyagában, az oxigénfogyasztást pozitív és negatív irányban befolyásoló anyagok (lignin, protein, uronsavak) egyaránt előfordulnak és így a pozitív és negatív hibák bizonyos mértékben kiegyenlítik egymást. Ez azonban nem minden esetben van így.

Az irodalomban találunk adatokat arra is, hogy egyes talajok, illetve huminsav-féleségek a standard égetéssel szemben vagy következetesen magasabb, vagy következetesen alacsonyabb értékeket adnak [7].

A kloridok zavaró hatása

A kloridok zavaró hatására az irodalom több helyen utal, de a BOLBERITZ [3] cikket kivéve, számszerű adatokat nem találtunk. Ezért az általunk használt kísérleti körülmények között megvizsgáltuk, hogy a növekvő kloridtartalom milyen mértékben befolyásolja az eredményeket.



1. ábra

A Cl^- -ionok zavaró hatása Ag_2SO_4 jelenlétében és távollétében. 1: Ag_2SO_4 jelenlétében (0,1—0,4 g).
2: Ag_2SO_4 távollétében

Az 1. ábrából látható, hogy a vizsgálatainknál alkalmazott nagy bikromát koncentrációnál is, a növekvő klór-ion csökkenti a bikromát mennyiségét. A zavart okozó klorid mennyiség azonban meglehetősen nagy. Ha a komposztok szénttartalmának meghatározásánál a szokásos 200 mg nagyságrendű bemérés pl. kereken 18 mg Cl-t tartalmaz (kb. 15% NaCl), ez a szénttartalmat kissé emeli. Az ábrán 1.8 mg Cl/25 ml.

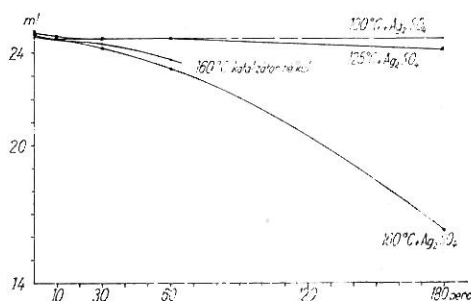
Jelentékeny mennyiségű klorid zavaró hatását lehet kiküszöbölni az ezüst-szulfáttal, amelynek megfelelő mennyiségű adagja mellett, bemérésenként 35 mg Cl, még nem okoz bikromát veszteséget. Az ábrából az is látható, hogy a még-nagyobb klorid adagok bikromát csökkentő hatását, a megfelelő mennyiségben jelenlevő ezüstsulfát sem akadályozza meg.

Összegezve az eredményeket: ezüstsulfát jelenlétében a komposztok kloridszennyeződése nem zavar. A zavart okozó klorid mennyiség olyan nagy, ami gyakorlatilag nem fordulhat elő.

Redukáló anyagok, mint pl. ferro-só ugyancsak torzíthatják az eredményeket. Ezek azonban ritkán fordulnak elő és komposztoknál, ha az anyagok 105°-os szárítás után kerülnek vizsgálatra, a redukáló hatások alig jöhetnek számításba.

A bikromát termikus bomlása

Kísérleteink szerint a bikromátos oxidációt az Ag_2SO_4 kedvezően katalizálja. Ezért a bikromát termikus bomlását az idő függvényében, katalizátor jelenlétében figyeltük meg, 100–160° közötti hőmérsékleten. Az agrokémiában ajánlott módszerek általában ilyen hőmérsékleteken dolgoznak. Az eredményekből (2. ábra) a következőket állapíthatjuk meg. A bikromát 100 fokon, Ag_2SO_4 jelenlétében, gyakorlatilag 3 óra alatt sem változik. 125°-on 3 óra múlva



2. ábra

A káliumbikromát termikus bomlása kb. 64 súly%-os kénsavoldatban. Ag_2SO_4 jelen- és távollétében különböző hőfokon. Függőleges tengely: Mohrsó fogyás ml-ben. Vízszintes tengely: perc

minimális bomlás van. 160 fokon ellenben 30 perc múlva már észrevehető a bomlás és ettől kezdve mind nagyobb mértékben csökken a bikromát mennyisége. A termikus bomlás katalizátor nélkül valamivel kisebb mértékű. Látjuk továbbá azt is a 2. ábrából, hogy 10 perc alatt 160°-on gyakorlatilag nem változik a bikromát. A 10 perces forralás tehát 160°-on, vakpróba közbeiktatásával nyugodtan alkalmazható.

Az oxigénfogyás mérése

Az oxigénfogyás mérését korábban kizárólag titrálással végezték, igen változatos módon. Mi ferroin indikátor mellett Mohr-sóval titrálunk.

A titrálással teljesen egyenértékű a fotometrikus mérés, amelyet többek között WESTERHOFF [13] SPRINGER és KLEE [8] stb. is alkalmaztak titrálás helyett.

A fotometrikus mérésre mind a főlegben maradt bikromát, mind pedig a reakcióban képződött króm III. ion alkalmas. 580 mm hullámhosszon a bikromát-ion fényabszorpciója minimum, ugyanakkor a króm III. ioné maximum. Ezen a hullámhosszon tehát a króm III. ion a bikromát mellett zavartalanul mérhető. A fotometrást legcélszerűbb a króm III. ion mérésével végezni, mivel ebben az esetben a bikromát pontos mennyiségének ismerete nem szükséges. *Hitelesítő* anyagként megfelelő tisztaságú szénhidrátból készítünk oldatot, amelyben a hidrogén-oxigén arány 2 : 1.

Az irodalmi adatok szerint a titrálós és a fotometrikus mérések jól egyeznek. Ezt saját vizsgálati adataink is bizonyítják.

A szervesanyag roncsolása és a katalizátorok hatása

A szervesanyag bikromátos oxidációját a reakciós elegy bikromát és kénsav koncentrációja, a hőmérséklet és a katalizátorok jelenléte befolyásolja.

A bikromát koncentrációt úgy kellett megválasztanunk, hogy az a káliumbikromátból előállítható legtöményebb oldat legyen (2 n), mivel komposztoknál egyrészt a magas szervesanyag-tartalom, másrészt a komposztok nehezen elérhető homogenitása miatt, a bemérések széntartalmát 150 mg alá nem lehet csökkenteni.

A reakció legkedvezőbb hőmérsékletét SPRINGER [7, 8] alapos tanulmányozás alapján 155—160° C-ban állapította meg. Mivel a módszerek egy része vízfürdő hőmérsékletet javasol 3 órás roncsolással és a legújabb magyar „Talaj- és Trágyavizsgáló Módszerek” c. könyv is szerves trágyáknál a vízfürdős roncsolásra közül eljárást [11], a két módszert összehasonlítottuk. A reakciós elegy állandó hőmérsékletét avval biztosítottuk, hogy előzetes kísérlet alapján megállapítottuk azt a kénsav mennyiséget, amelynél az oldat forráspontja 160° C.

A katalizátorok használata sem általánosan elterjedt és nincsen adatunk arra, hogy a katalizátor jelenléte és távolléte az eredményeket milyen mértékben befolyásolja. A katalizátorok közül az ezüstsulfátot és rézsulfátot vizsgáltuk meg. Utóbbira a szovjet irodalomban találtunk javaslatot [2].

A vizsgált komposztok közül négyet a 267, 256, 255 és 268-as számút szárítás után, a 234-es tözeget fekált és a 238-as sertéstrágyát eredeti nedvességi állapotukban homogenizáltuk. Utóbbiak víztartalma 68.4%, illetve 78.1%. Ezeknél a nagy nedvességtartalom miatt megfelelő homogenitást nem sikerült elérni, ezért a szénmeghatározásokat nagyobb bemérésekből (1,2—1,5 g) végeztük és a roncsoló oldat koncentrációját kétszeresére növeltük. 25 ml 2 n $K_2Cr_2O_7$ helyett a 4 n $H_2Cr_2O_7$ -al oxidáltuk, amelyet CrO_3 -ból állítottunk elő.

Minden vizsgálati eredmény, a koleszterint kivéve, 6 párhuzamos meghatározás középértéke. A koleszterinnel 4 meghatározást végeztünk. A módszer precizitását az egyes mérések szórásával (standard deviáció D), továbbá a deviációk százalékával ($D\%$) jellemeztük.

2. táblázat

Szerves vegyületek oxigénfogyasztásból mért széntartalma

(1) A vegyület neve	(2) Ronesolás 160° C-on 10 percig			(3) Ronesolás vízfürdőn 3 óráig		
	katalizátor			katalizátor		
	nincs	Ag ₂ SO ₄	CuSO ₄	nincs	Ag ₂ SO ₄	CuSO ₄
	C%			C%		
Szalícilsav	59,1	60,1	59,8	59,1	60,4	60,5
D _±	0,05	0,19	0,17	0,21	0,16	0,28
D ₀ ⁰	0,09	0,30	0,28	0,36	0,26	0,46
Szacharóz	41,5	41,6	41,6	41,9	42,1	42,0
D _±	0,23	0,17	0,17	0,18	0,17	0,15
D ₀ ⁰	0,55	0,41	0,41	0,43	0,40	0,36
Koleszterin	106,4	116,0	—	101,9	105,7	—
D _±	4,30	2,40	—	0,72	0,38	—
D ₀ ⁰	4,04	2,07	—	0,71	0,35	—
Dimetilglioxim	49,1	60,9	—	46,5	49,9	—
D _±	0,76	0,7	—	0,72	1,9	—
D ₀ ⁰	1,50	1,2	—	1,5	3,8	—

D = standard deviáció
D₀⁰ = deviáció százalék

Az eredményekből (2. táblázat) megállapíthatjuk, hogy a könnyen oxidálódó anyagok, szalicilsav és szacharóz, 160°-on és vízfürdő hőmérsékletén gyakorlatilag kvantitativ oxidálódnak. A szacharóznál kifejezett katalizátor hatás sem mutatkozik, igen könnyen oxidálódó anyag, míg a szalicilsav oxidálódását az ezüstsulfát elősegíti.

Jelentékeny különbség van a koleszterin és dimetilglioxim oxigénfogyasztásában 160°-on és vízfürdő hőmérsékletén, továbbá ezüstsulfát jelenlétében és távollétében (kb. 10⁰/₀).

Egyértelműen megállapítható továbbá, hogy a különböző komposztok oxigénfogyasztása is nagyobb (1,5—3⁰/₀-kal) 160°-on, mint vízfürdő hőmérsékletén végzett ronesoláshoz. Határozottan elősegíti az oxidációt az ezüstsulfát, ahol nehezen oxidálható anyagok vannak jelen. A rézsulfát katalizáló hatása viszont a kísérletekből nem állapítható meg és mivel a kloridokkal szemben sem nyújt védelmet, az ezüstsulfátot nem pótolhatja.

Az eredményekből azt a határozott következtetést vonjuk le, hogy komposztoknál feltétlenül előnyösnek tartjuk 160°-on végezni a ronesolást 10 percig, kb. 64 súlyszázalékos kénsavoldatban, ezüstsulfát katalizátor mellett, ami az esetleges kloridok zavaró hatását is kiküszöböli. A 160°-on végzett ronesolásnak, valamint az ezüstsulfát jelenlétének előnyét a kísérletek lezárása után rutin-vizsgálatokban végzett ellenőrzések is bizonyították.

A módszer precizítására nézve meg kell állapítanunk, hogy az egyes elemzések szórásait elsősorban az anyagok inhomogenitása okozza. De befolyásolja a szórást az is, hogy az anyag könnyen vagy nehezen oxidálható-e. A könnyen oxidálódó, analitikai tisztaságú anyagoknál a deviáció értékek kicsik, míg nehe-

3. táblázat

Légszáraz komposztok oxigénfogyasztásból mért C-tartalma

Az eredmények szárazanyagra vonatkoznak

M i n t a	(2) Roncsolás 160° C-on 10 percig			(3) Roncsolás vízfürdőn 3 óráig		
	katalizátor			katalizátor		
	nincs	Ag ₂ SO ₄	CuSO ₄	nincs	Ag ₂ SO ₄	CuSO ₄
	C%			C%		
267	15,8	15,8	15,8	14,4	14,8	14,5
D ±	0,40	0,33	0,64	0,67	0,24	0,29
D %	2,56	2,12	4,00	4,64	1,62	2,00
256	26,0	27,2	25,7	26,1	26,3	26,0
D ±	0,14	0,03	0,13	0,17	0,15	0,31
D %	0,54	0,11	0,51	0,65	0,57	1,20
255	33,2	34,0	33,3	32,4	32,8	32,3
D ±	0,17	0,12	0,20	0,09	0,30	0,04
D %	0,51	0,35	0,60	0,28	0,91	0,12
268	13,1	13,2	13,1	11,4	11,4	10,9
D ±	0,36	0,11	0,20	0,16	0,08	0,24
D %	2,75	0,83	1,52	1,40	0,70	2,20

A) Eredeti nedvességű komposztok oxigénfogyasztásból mért C-tartalma

234	30,6	31,2				
D ±	0,69	1,16				
D %	2,27	3,72				
238	36,5	36,8				
D ±	2,64	1,97				
D %	7,23	5,36				

zen oxidálódó, továbbá az oxidációs bomlás szempontjából labilis anyagoknál, mint pl. a koleszterin, illetve dimetilglioxim, a deviáció értékek lehetnek nagyok is. Komposztoknál, ahol a homogenitást nehéz elérni, a szórások általában nagyok és a homogenitást befolyásoló összetételtől függően változóak.

Az eredeti nedvességű állapotban vizsgált anyagoknál a szórások többnyire nagyobbak, mint a szárazon homogenizált anyagoknál. A homogenizálást tehát helyesebb száraz állapotban végezni. Egyéb vizsgálatokhoz is javasoljuk az előzetes szárítást 105°-on, amit egyúttal nedvességtartalom meghatározással kapcsolunk össze. Célszerű ez az előkezelés azért is, mert a kiszáritott anyag egyúttal sterilizálódik, kezelése és mérése kényelmesebb és biztosabb. Tény, hogy a szárítással bizonyos változások, elsősorban nitrogénvesztés előfordulhat, de ezzel szemben pontosabb és jobban reprodukálható értéket kapunk. A szárítás közben elillanó nitrogén amúgyis bizonytalan érték és ha igényt tartunk rá, a friss mintában ismert mennyiségű borkósavval megköthetjük.

Befejezésül megállapítjuk, hogy a szénmeghatározás pontosabb kivitele az oxigénfogyasztás mérésén alapuló módszerektől nem várható. Pontos szénmeghatározás csak a CO_2 mérésen alapulhat. Ennek szériavizsgálatokra alkalmas, gyors, esetleg műszeres mérését kell megoldani.

Ajánlott módszer a komposztok széntartalmának bikromátos meghatározására

A légszáraz 0,3 mm-es szitán átszított komposztból 0,20–0,25 g-ot analitikai mérlegen 300 ml-es Erlenmeyer-lombikba mérünk. 25 ml 2 n káliumbikromátot, kb. 0,1 g ezüstsulfátot és hűtés közben 30 ml konc. kénsavat adunk hozzá. Ezután dróthálón gyorsan forrásig hevítjük, majd kis lángon 10 percig egyenletes forrásban tartjuk. A reakciós elegy forráshőmérséklete kb. 160°C , amelyet hűtőfeltét (gombafeltét) alkalmazásával is biztosítunk. Egyidejűleg három szervesanyag nélküli vakpróbát is beállítunk 30 ml kénsavval és 0,1 g ezüstsulfát katalizátorral.

Roncsolás után az oldatot 250 ml-es normál lombikba mossuk, kihűlés után jelig töltjük és jól összerázzuk. Az oldat tisztájából 25 ml 150–200 ml-es titráló lombikba pipettázunk, hozzáadunk 2 csepp ferroin indikátort és 0,2 n Mohrsó oldattal megtitráljuk. 1 ml 0,2 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1,6 mg oxigént szolgáltat és 0,6 mg C-t mér.

Számítás :

$$\text{C}\% = \frac{0,6(V - M) \cdot F}{B}$$

V = vakérték; F = Mohrsó faktor; M = fogyott Mohrsó ml; B = bemérés.

A Mohrsó faktorát 0,2 n káliumbikromáttal minden elemzés alkalmával meghatározzuk. A 0,2 n káliumbikromát mérőoldat készítéséhez a kereskedésheli p. a. káliumbikromát 2 órás, 150°C -os szárítás után felhasználható. A Mohrsó faktorát a következő módon állapítjuk meg:

25 ml 0,2 n káliumbikromátot, 4 ml c. c. H_2SO_4 -el megsavanyítunk és ferroin indikátor mellett 0,2 n Mohrsóval megtitráljuk.

Szükséges vegyszerek :

1. 2 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oldat. 98,07 g káliumbikromátot (pss) 1 literes mérőlombikban kb. 750 ml deszt. vízzel forrásban levő vízfürdőn feloldunk. Hozzáadunk 2,5 ml c. c. H_2SO_4 -et és kihűlés után jelig töltjük. A bikromátot taramérlegen mérjük. Az oldatot célszerű automata bürettában tartani.

2. cc H_2SO_4 fs. 1,83–1,84.

3. 0,2 n Mohrsó oldat. 80 g Mohrsót (ferroammóniumsulfát) 1 literes mérőlombikba 500–600 ml desztillált vízben, 20 ml c. c. H_2SO_4 -gyel feloldunk és jelig töltjük. Ha az oldat nem teljesen tiszta, keményített szűrőpapíron leszűrjük. Ha színe sárgás, kevés cinkport adunk hozzá és kb. $\frac{1}{2}$ óra múlva szűrjük le. A Mohrsót taramérlegen mérjük.

4. 0,2 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oldat. 9,807 g, p. a. 150°C -on szárított káliumbikromátot 1 literes hiteles mérőlombikban mérünk. 500–600 ml desztillált vízben feloldjuk, majd 1 ml c. c. H_2SO_4 hozzáadása után jelig töltjük. A bikromátot analitikai mérlegen mérjük.

Szénmeghatározás nagy töménységű (4 n) krómsav oldattal

A káliumbikromátból nagyobb töménységű oldatot előállítani nem tudunk. Ha mégis sok szervesanyagot kell roncsolunk (200–300 mg C), króm VI oxidból könnyen készíthetünk 4 n krómsavoldatot. Az eljárás a következő:

65%-ot meghaladó szervesanyagot tartalmazó légszáraz komposztból vagy tőzegeből 0,5 g-ot, eredeti nedvességű anyagból — ha homogenitása megfelelő — 1,0–1,5 g-ot mérünk be 300-as Erlenmeyer-lombikba. 25 ml 4 n krómsavoldatot, 0,1 g ezüstsulfátot és 30 ml konc. kénsavat adunk hozzá és ugyanúgy, amint az előbbi eljárásnál leírtuk, roncsolunk.

Roncsolás után az oldatot 500 ml-es normál lombikban mossuk, kihűlés után jelig töltjük. A továbbiakban úgy járunk el, mint a fent leírt káliumbikromátos roncsolásnál. Mivel a törzsoldat jelen esetben 500 ml, a szénszázalék kiszámításánál a szorzófaktor 1,2.

$$\text{C}\% = \frac{1,2(V - M) \cdot F}{B}$$

4 n $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oldat készítése. 133,4 g króm VI oxidot taramérlegen lemérünk és 1 literes normál lombikban kb. 700 ml desztillált vízben feloldjuk 2,5 ml c. c. H_2SO_4 -gyel. Oldás után jelig töltjük és jól összekeverjük.

Összefoglalás

A szénnek oxigénfogyasztás mérésén alapuló meghatározása bikromátos oxidációval a talajvizsgálatoknál általánosan elterjedt. Bevezetése sorozatvizsgálatokra komposztoknál is indokolt. Mivel komposztoknál a meghatározandó széntartalom nagyságrendje legalább tízszerannyi, mint talajoknál, továbbá rendkívül heterogén összetételük miatt, szükséges volt az alkalmazhatóság legjobb feltételeit felülvizsgálni.

Modell-anyagon végzett kísérleteinkkel megerősítettük az irodalom hivatkozásait, hogy a módszer ki nem küszöbölhető elvi hibával terhelt. Ezért a szén pontos meghatározása csak CO_2 mérésen alapulhat. A vizsgálatokból az is kitűnt, ellentétben egyes irodalmi utalásokkal, hogy a bikromátos feltárás oldatából nem ajánlatos nitrogént meghatározni, mivel a nitrogén sorsa az oxidáció folyamán teljesen bizonytalan lehet.

A klorid ion zavaró hatása komposztoknál mint hibaforrás számításba jöhet ugyan, de megállapítottuk, hogy az ezüstsulfát nagy klorid mennyiségek zavaró hatását is megakadályozza.

A bikromát termikus bomlásának vizsgálata különböző hőfokon és idő alatt azt bizonyította, hogy a Springer által javasolt 10 perces forralás 160° -on nyugodtan alkalmazható. Az oxidáció vízfürdő hőmérsékletén, 3 óra alatt alacsony eredményeket ad.

Vizsgáltuk az ezüstsulfát és a szovjet irodalomban ajánlott rézsulfát katalizáló hatását. Az ezüstsulfát katalizáló hatása komposztoknál és nehezen oxidálódó anyagoknál kifejezett, a rézsulfát katalizáló hatása azonban nem. Az ezüstsulfátot azért is javasoljuk, mert egyúttal a klorid ionok zavaró hatását is kiküszöböli.

A komposztok C-tartalmának meghatározására, sorozatvizsgálatokban legalkalmasabbnak talált módszert közöltünk.

Érkezett : 1963. június 1.

Irodalom

- [1] BARKOFF, E.: Beiträge zur kolorimetrischen Humusbestimmung im Boden. J. Sci. Agric. Soc. Finland. **26**, 198. 1954.
- [2] BEKETOVSZKIJ, Sz. N.: Novüj katalizátor olja kolicesztvennogo opredelenija gumusza po Tjuriny. Ukran. Him. Zs. Kiev. **25**, 798. 1959.
- [3] BOLBERITZ, K. & HEGYESSY, L.: A vizek összes szervesanyagának meghatározása. Hidrológiai Közlöny. **42**, 258. 1962.
- [4] BREMNER, J. M. & JENKINSON, D. S.: Determination of organic carbon in soil. I. Oxydation by dichromate of organic matter in soil and plant materials. J. Soil Sci. **11**, 394. 1960.
- [5] MEBIUS, L. J.: A rapid method for the determination of organic carbon in soil. Analytica Chimica Acta (Amsterdam). **22**, 120. 1960.
- [6] SARKADI, J.: Adatok a talaj szervesanyagáról. I. Talajok és humuszkivonatok szerves C-tartalmának meghatározása. Agrokémia és Talajtan. **6**, 311. 1957.
- [7] SPRINGER, U. & KLEE, J.: Prüfung der Leistungsfähigkeit von einigen wichtigeren Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs mittels Chromschwefelsäure sowie Vorschlag einer neuen Schnellmethode. Z. PflErnähr. Düng. **64**, 1. 1954.
- [8] SPRINGER, U. & KLEE, J.: Bestellung der optimalen Reaktionsverhältnisse beim reduktometrischen Chromschwefelsäureverfahren zur Schnellbestimmung von Kohlenstoff und Vorschlag einer verbesserten Arbeitsweise. Z. PflErnähr. Düng. **71**, 193. 1955.
- [9] SZELÉNYI, F., BARTHA L.-NÉ & HELMECZI, B.: Lúgban oldható humuszanyagok oxdiometriás meghatározásának módszere. Debreceni Mezőgazdasági Akadémia Tudományos Évkönyve. 123. 1956.

- [10] SZÉKELY, Á., SCHLICK, B.-NÉ & SZABÓ, T.-NÉ: Szerveskötésű szén fotometrikus és kolorimetrikus meghatározása. *Agrokémia és Talajtan*. **9**, 111. 1960.
- [11] Talaj- és Trágyavizsgálati Módszerek. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest. 1962.
- [12] WELTE, E.: Über die Bestimmung des Kohlenstoffs auf oxidimetrischen Wege. *Z. PflErnähr. Düng.* **70**, 26. 1955.
- [13] WESTERHOFF, H.: Beitrag zur kolorimetrischen Humusbestimmung im Boden. *Z. PflErnähr. Düng.* **56**, 49. 1952.

Определение содержания углерода в компостах бихроматным методом, основанным на измерении расхода кислорода

Л. ТЭРЕК и Э. ЧОНКАРЕТИ

Институт местной промышленности, Министерства Лёгкой Промышленности, Будапешт

Резюме

При анализе почв широко распространено определение углерода бихроматным методом, основанным на измерении кислорода. Для серийных анализов компостов также целесообразно применять этот метод. Содержание углерода в компостах в 10 раз больше, чем в почвах, состав компостов обычно гетерогенный, поэтому необходимо было проверить возможность применения этого метода для компостов.

В ходе опытов, проведенных с модельными веществами оказалось, что данный метод имеет неустраняемые ошибки, на которые имеется ссылка в литературе. Поэтому точное определение углерода основывается только на измерении CO_2 . Вопреки некоторым литературным данным оказалось, что из раствора после сжигания бихроматом не целесообразно определять содержание азота, т. к. судьба его при окислении совершенно неизвестна.

Мешающее влияние ионов хлорида, как источника ошибок при анализе компостов, устраняется применением сульфата серебра. Изучение термического разложения бихромата при различной температуре и за различный период времени, показало, что кипячение в течение 10 минут, предлагаемое Спрингером, может спокойно проводится при температуре 160° . Окисление при температуре водяной бани за три часа дает очень низкие результаты.

Катализирующее влияние сульфата серебра и сульфата меди отмеченное в советской литературе, было нами также изучено. При компостах и других трудно окисляемых веществах, катализирующее влияние сульфата серебра хорошо выражено, а у сульфата меди этого нет. Целесообразно по той причине, что он устраняет мешающее влияние хлоридов.

В статье описывается метод наиболее пригодный для серийных определений соединений углерода в компостах.

Табл. 1. Содержание углерода, высчитанное и определенное на основе расхода кислорода. (1) Соединение. (2) Температура сжигания. (3) Формула. (4) Теоретический % углерода. (5) Продукт окисления. (6) Количество атомов кислорода, необходимое на окисление одной молекулы. (7) Предполагаемый и найденный % углерода.

Табл. 2. Содержание углерода полученное измерением расхода кислорода у органических соединений, (1) Наименование соединения (2) Сжигание при температуре 160°C за 10 минут без катализатора и в присутствии катализатора сульфата серебра и сульфата меди. (3) Сжигание на водяной бане за три часа с катализаторами и без них.

Табл. 3. Содержание углерода, определенное измерением расхода кислорода у воздушно сухих компостов. Результаты пересчитаны на сухое вещество. (1) Образец. (2)—(3) см. табл. 2. А) Содержание углерода измеренное на основе расхода кислорода в компостах с исходной влажностью.

Рис. 1. Мешающее влияние хлоридов без катализатора и с катализатором (сульфат серебра). 1: С катализатором (0,1—0,4 гр). 2: Без катализатора.

Рис. 2. Термическое разложение бихромата калия в растворе H_2SO_4 с концентрацией равной 64%, в присутствии и без катализатора (Ag_2SO_4) при различных температурах. На ординате-расход соли Мора в мл, на абсциссе — минуты.

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes in Komposten mit der auf der Messung des Sauerstoffverbrauches beruhenden Bichromatmethode

L. TÖRÖK und E. CSONKARÉTI

Ministerium für Leichtindustrie, Forschungsanstalt der Ortsindustrie, Budapest

Zusammenfassung

Die auf der Messung des Sauerstoffverbrauches beruhende Bestimmung des Kohlenstoffes mit der Bichromatoxydation ist bei den Bodenanalysen allgemein verbreitet und ihre Einführung erscheint auch bei Serienuntersuchungen von Komposten angezeigt. Da bei Komposten die Grössenordnung des zu bestimmenden Kohlenstoffgehaltes zumindest zehnmal höher ist als bei Böden und da die Zusammensetzung der Komposte sehr heterogen ist, erwies sich die Überprüfung der optimalen Bedingungen der Anwendbarkeit der Methode als eine dringende Notwendigkeit.

Unsere, mit Modellmaterial getätigten Versuche bekräftigten die Literaturangaben, denen zufolge die Methode mit einem prinzipiellen Fehler behaftet ist, der nicht zu eliminieren ist. Deshalb kann die genaue Bestimmung des Kohlenstoffes nur auf die Messung von CO_2 begründet werden. Aus den Untersuchungen ging auch hervor, dass in Gegensatz zu einzelnen Hinweisen in der Literatur die Stickstoffbestimmung aus der Lösung des Bichromataufschlusses nicht zu empfehlen ist, da das Schicksal des Stickstoffs im Verlaufe der Oxydation ungewiss erscheint.

Die störende Wirkung des Chloridions kann zwar bei Komposten als Fehlerquelle in Betracht kommen, es wurde jedoch festgestellt, dass das Silbersulfat die störende Wirkung selbst grosser Chloridmengen verhütet.

Die Prüfung der thermischen Zersetzung des Bichromats bei verschiedenen Temperaturen und Zeitperioden erbrachte den Beweis dafür, dass das von Springer vorgeschlagene 10-minütige Sieden bei 160° getrost angewendet werden kann. Bei der Temperatur des Wasserbades ergibt die Oxydation in 3 Stunden niedrige Resultate.

Auch die Katalysationswirkung des Silbersulfats und des in der sowjetischen Literatur empfohlenen Kupfersulfats wurde untersucht. Silbersulfat hatte bei Komposten und schwer oxydierenden Substanzen eine ausgesprochene Katalysationswirkung, Kupfersulfat aber nicht. Das Silbersulfatverfahren kann auch deshalb empfohlen werden, weil dabei gleichzeitig die störende Wirkung der Chloridionen eliminiert wird.

Zur Bestimmung des C-Gehaltes der Komposte wurde eine in Serienanalysen als am geeignetsten befundene Methode mitgeteilt.

Abb. 1. Die störende Wirkung der Cl^- -Ionen in Gegenwart und in Abwesenheit von Ag_2SO_4 . 1: In Gegenwart von Ag_2SO_4 (0,1—0,4 g). 2: In Abwesenheit von Ag_2SO_4 .

Abb. 2. Die thermische Zersetzung von Kaliumbichromat in einer Schwefelsäurelösung von etwa 64 Gewichtsprozenten, bei An- und Abwesenheit von Ag_2SO_4 bei verschiedenen Temperaturen. Vertikale Achse: Mohrsche Salzabnahme in ml; horizontale Achse: Minuten.

Tab. 1. Aus dem Sauerstoffverbrauch von organischen Stoffen berechneter und festgestellter Kohlenstoffgehalt. (1) Verbindung. (2) Temperatur der Zerstörung. (3) Formel der Molekülsumme. (4) Theoretische C-Prozente. (5) Das Produkt der Oxydation. (6) Die zur Oxydation eines Moleküls benötigte Menge des O-Atoms. (7) Erwartete und festgestellte C-Prozente.

Tab. 2. Der aus dem Sauerstoffverbrauch festgestellte Kohlenstoffgehalt von organischen Verbindungen. (1) Benennung der Verbindung. (2) Zerstörung bei 160°C während 10 Minuten ohne Katalysator und mit Ag_2SO_4 und CuSO_4 Katalysator. (3) Zerstörung über Wasserbad während 3 Stunden ohne Katalysator und mit den zweierlei Katalysatoren.

Tab. 3. Der aus dem Sauerstoffverbrauch gemessene C-Gehalt von luftgetrockneten Komposten. Die Resultate beziehen sich auf Trockensubstanz. (1) Probe. (2)—(3) s. Tab. 2. 4) Der aus dem Sauerstoffverbrauch gemessene C-Gehalt von Komposten mit Originalfeuchtigkeit.